

01 OCT 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

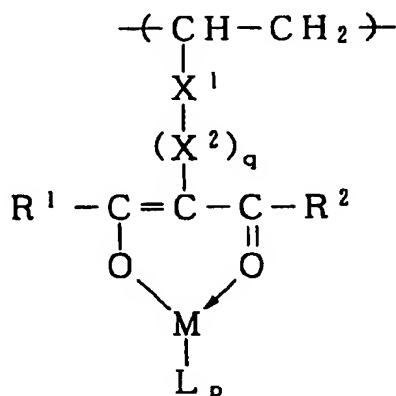
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003105 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 11/06, C08F 30/04, H05B 33/14, 33/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008109
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-187719 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊原 満彦 (SAKAKIBARA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 安田 博幸 (YASUDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP). 江利山 祐一 (ERIYAMA, Yuichi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大井 正彦 (OHI, Masahiko); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町三丁目6番地1 栄信ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHORS AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, LUMINESCENT COMPOSITIONS, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES AND PROCESSES FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 燐光発光剤およびその製造方法、発光性組成物並びに有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法



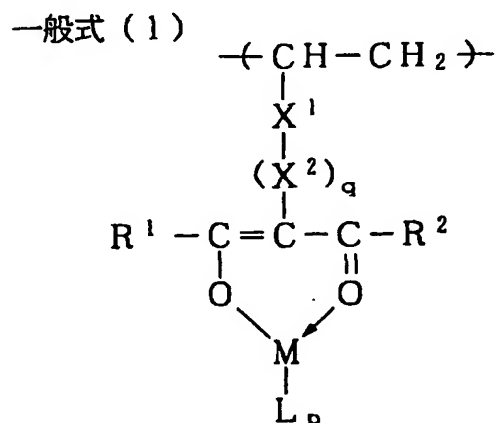
(1)

(57) Abstract: Disclosed are phosphors which can easily form thin film by a wet process and give organic electroluminescent devices permitting high-brightness light output, and a process for the production thereof; luminescent compositions containing the phosphors; and organic electroluminescent devices equipped with light-emitting layers containing the phosphors, and processes for the production thereof. The phosphor consists of a polymer containing in the molecule structural units represented by the general formula (1) wherein M is a di- to tetra-valent metal atom; R¹ and R² are each hydrogen, halogeno, alkyl, cycloalkyl, aryl, or a heterocyclic group and may be the same or different from each other; X¹ is phenylene or carbonyloxy; X² is alkylene; L is an organic ligand; p is an integer of 1 to 3; and q is 0 or 1.

(57) 要約:

湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる燐光発光剤およびその製造方法、この燐光発光剤を含有する発光性組成物並びにこの燐光発光剤を含有する発光層を具えた有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法が開示されている。

本発明の燐光発光剤は、下記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子物質よりなる。



[式中、Mは2～4価の金属原子、R¹ およびR² は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基で、互いに同一でも異なるものであってもよい。X¹ はフェニレン基またはカルボニルオキシ基、X² はアルキレン基、Lは有機配位子、pは1～3の整数、qは0または1である。]

明 細 書

燐光発光剤およびその製造方法、発光性組成物並びに有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として好適に用いることができる燐光発光剤およびその製造方法、この燐光発光剤を含有する発光性組成物、並びにこの燐光発光剤を含有してなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関するものである。

背 景 技 術

有機エレクトロルミネッセンス素子は、薄型化が可能であること、直流電源あるいは交流電源によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるため視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が速いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。

このような有機エレクトロルミネッセンス素子としては、陽極と陰極との間に有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、陽極と発光層との間に正孔輸送層を有する構造のもの、陰極と発光層との間に電子輸送層を有するものなどの多層構造のものが知られており、これらの有機エレクトロルミネッセンス素子は、いずれも、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

かかる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層や正孔輸送層などの有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着によって形成する乾式法、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾燥することによって形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法においては、工程が煩雑で大量生産に対応することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界があ

る。これに対して、湿式法においては、工程が比較的簡単で大量生産に対応することが可能であり、例えばインクジェット法を利用することにより、面積の大きい有機材料層を高精度で容易に形成することができ、これらの点で、湿式法は乾式法に比較して有利である。

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する有機材料層においては、高い発光輝度が得られるものであることが要求され、従来、種々の材料よりなるものが知られており、最近においては、燐光発光性の有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物を発光分子として含有する有機材料層が提案されている（国際公開00/70655号パンフレット参照。）。この有機材料層は、低分子の有機イリジウム化合物または有機オスミウム化合物のみよりなるもの、或いはこれらの化合物と、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルや4, 4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル等の正孔輸送材料とからなるものである。

また、MRS 2000 Fall Meeting (November 27 - December 1, 2000 Boston, Massachusetts, USA) においては、低分子イリジウム化合物とポリビニルカルバゾールとオキサジアゾールとからなる発光材料が提案されている。

しかしながら、これらの材料においては、いずれもインクジェット法などの湿式法によって発光層を形成した場合に、発光輝度において十分な性能を満足する発光層を得ることは困難であった。

発 明 の 開 示

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その第1の目的は、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる燐光発光剤を提供することにある。

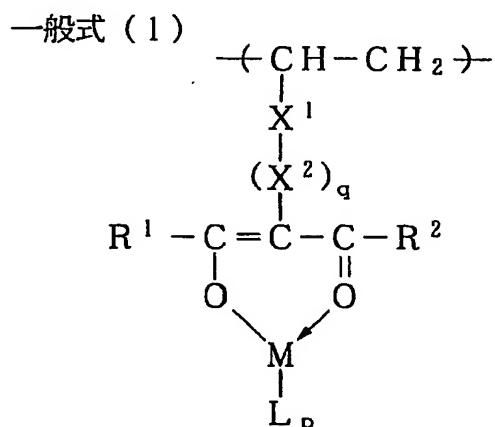
本発明の第2の目的は、上記の燐光発光剤を有利に製造することができる方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、薄膜を容易に形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる発光性組成物を提供することにある。

本発明の第4の目的は、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって容易に形成することができる発光層を有し、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

本発明の第5の目的は、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって容易に発光層を形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができる方法を提供することにある。

本発明の燐光発光剤は、下記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子化合物よりなることを特徴とする。



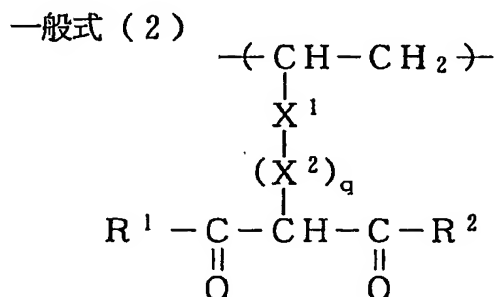
[一般式(1)において、Mは、2～4価の金属原子、R¹ およびR² は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる1価の有機基を示し、R¹ およびR² は同一のものであっても異なるものであってもよい。X¹ は、フェニレン基またはカルボニルオキシ基を示し、X² は、アルキレン基を示す。Lは有機配位子を示す。pは1～3の整数であり、qは0または1である。]

本発明の燐光発光剤においては、高分子化合物の分子中に正孔輸送性モノマーに由来する構造単位を含有することが好ましく、さらに、高分子化合物の分子中

に電子輸送性モノマーに由来する構造単位を含有することが好ましい。

このような燐光発光剤においては、正孔輸送性モノマーがビニル基を有するカルバゾール化合物であることが好ましく、また、正孔輸送性モノマーがビニル基を有するカルバゾール化合物であり、電子輸送性モノマーがビニル基を有するオキサジアゾール化合物であることが好ましい。

本発明の燐光発光剤の製造方法は、下記一般式(2)で表される構造単位を分子中に含有する重合体と、有機金属錯体とを反応させることにより、上記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子化合物を合成する工程を有することを特徴とする。



[一般式(2)において、 R^1 および R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる1価の有機基を示し、 R^1 および R^2 は同一のものであっても異なるものであってもよい。 X^1 は、フェニレン基またはカルボニルオキシ基を示し、 X^2 は、アルキレン基を示し、 q は0または1である。]

本発明の発光性組成物は、上記の燐光発光剤が有機溶剤に溶解されてなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記の燐光発光剤を含有してなる発光層を具えてなることを特徴とする。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、上記の発光性組成物を、発光層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、発光層を形成する工程を有することを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の発光性組成物によって形成され発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

図2は、本発明の発光性組成物によって形成され発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の他の例における構成を示す説明用断面図である。

[符号の説明]

- 1 透明基板
- 2 陽極層
- 3 正孔輸送層
- 4 銅フタロシアニン層
- 5 発光層
- 6 電子注入層
- 7 陰極層
- 8 直流電源

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〈燐光発光剤〉

本発明の燐光発光剤は、上記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子化合物(以下、「特定の高分子化合物」という。)よりなるものである。この特定の高分子化合物は、上記一般式(1)で表される構造単位のみよりなるものであっても、その他の構造単位を有するものであってもよく、その他の構造単位を有する場合には、上記一般式(1)で表される構造単位が、分子中の末端にあるものであっても、主鎖中にあるものであっても、末端および主鎖中の両方にあるものであってもよい。

上記一般式(1)において、Mは原子価が2～4価の金属原子である。この金

属原子は、周期表第7族～第10族の遷移金属原子であることが好ましく、その具体例としては、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Os、Reが挙げられる。これらの中では、仕事関数が高い点で、Ir、Os、Ptが好ましい。

R¹ およびR² は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる1価の有機基であり、R¹ およびR² は、同一のものであっても異なるものであってもよい。

ハロゲン原子の具体例としては、塩素原子、フッ素原子などが挙げられる。

アルキル基およびシクロアルキル基は、炭素数が1～12のものであることが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などが挙げられ、これらは側鎖を有するものであってもよい。

アリール基および複素環基は、炭素数が4～14のものであることが好ましい。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基などが挙げられる。複素環基の具体例としては、チエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチオフリル基などを挙げることができる。

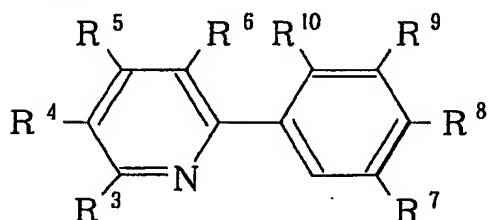
X¹ は、フェニレン基またはオキシカルボニル基であり、X² は、アルキレン基であり、アルキレン基としては、炭素数が1～8のものが好ましい。

Lは有機配位子であり、この有機配位子は、一般式(1)におけるMである金属原子に対して配位性を有する有機化合物によって形成されてなるものである。有機配位子の数pは、1～3の整数であり、用いられる金属原子の原子価および当該金属原子による中性錯体の安定配位数などを考慮して選択される。具体的には、有機配位子の数pは、金属原子における最外殻電子数が16もしくは18となるよう選択される。

有機配位子を形成する有機化合物の具体例としては、トリアルキルアミン、トリアリールアミン、ピリジン、キノリン、オキサゾール、トリアルキルフォスフィン、トリアリールフォスフィン等の中性の単座有機配位子となる有機化合物、

メトキシド、*t*-ブトキシド、フェノキシド等のアルコキシド類、アセテート、トリフルオロアセテート等のカルボキシレート類などの単座有機配位子となる有機化合物、アセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等の β -ジケトン類、エチレンジアミン、ジピリジル等のジアミン類、9-ヒドロキシキノリン、ピコリン酸、サリチル酸などの多座有機配位子となる有機化合物、および、下記一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

一般式(3)



[一般式(3)において、 $R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を示し、 $R^3 \sim R^{10}$ のうち、隣接する2つの基が互いに結合して環構造が形成されていてもよい。]

上記の有機化合物の中では、 β -ジケトン類および上記一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物は、キレート形成を容易に形成し得る点で好ましく、更に、上記一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物は、ピリジン環に対して2-置換のフェニル基におけるオルト位の水素の脱水素が生じやすいものであり、2-置換のフェニル基における脱水素された炭素原子が金属原子に対してシグマ結合すると共に、ピリジン環における窒素原子が金属原子に配位するオルトメタレーション型のキレート剤として作用するものであるため、化学的に安定な燐光発光剤が得られると共に、燐光発光剤の燐光波長および強度を制御することができる点で、特に好ましい。

一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物の具体例としては、2-フェ

ニルピリジン、2-ビフェニルピリジン、2-(4-(2, 6-ジメチルフェニル)フェニル)ピリジン、2-フェニル-4-(N, N-ジメチルアミノ)ピリジン、2-フェニル-4-ピロリジノピリジン、2-フェニル-4-(N, N-ジフェニルアミノ)ピリジン、2-フェニル-4-メチルピリジン、2-フェニル-4, 6-ジメチルピリジン、2-(2-フルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ピリジン、2-(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ピリジン、2-フェニル-4-メチルピリジン、2-(2-フルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)-4-メチルピリジン、2-(2-ナフチル)ピリジン、2-フェニルキノリン、2-ベンゾイルピリジン、7, 8-ベンゾキノリン、9-アントラニルピリジン、2-(2-フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9, 10-ジメチル)フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9, 10-ジヘキシル)フルオレニル)ピリジン、2-(2-(9, 10-ジオクタチル)フルオレニル)ピリジンなどを挙げることができる。

本発明の燐光発光剤を構成する特定の高分子化合物は、上記一般式(1)で表される構造単位と、その他の構造単位とからなるものである場合には、その他の構造単位として、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位を有するもの、或いは正孔輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位の両方を有するものが好ましい。

正孔輸送性モノマーとしては、カルバゾール誘導体を用いることが好ましい。かかるカルバゾール誘導体としては、カルバゾリル基、アルキルカルバゾリル基、アリールカルバゾリル基などの置換または非置換のカルバゾリル基を有する、アルケニル化合物、(メタ)アクリル化合物、スチリル化合物などの α 、 β -不飽和化合物を用いることができ、その具体例としては、N-ビニルカルバゾール、N-(p-ビニルフェニル)カルバゾール、3, 6-ジメチル-9-ビニルカルバゾール、3, 6-ジエチル-9-ビニルカルバゾール、3-メチル-9-ビニルカルバゾール、3-エチル-9-ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

電子輸送性モノマーとしては、オキサジアゾール誘導体を用いることが好ましい。かかるオキサジアゾール誘導体としては、オキサジアゾリル基、アルキルオキサジアゾリル基、アリールオキサジアゾリル基などの置換または非置換のオキサジアゾリル基を有する、アルケニル化合物、(メタ)アクリル化合物、スチリル化合物などの α 、 β -不飽和化合物を用いることができ、その具体例としては、2-(p-ビニルフェニル)-5- β -ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビニルフェニル)-5-ビフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(p-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2- β -ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2- α -ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール、2-フェニル-5-(4-ビニル-p-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(p-ビフェニル)-5-(4-プロペニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-t-ブトキシフェニル-5-(4-(4-ビニルフェニル)-p-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールまたはこれらのオキサジアゾール誘導体にアクリロイル基またはメタクリロイル基を置換したものなどが挙げられる。

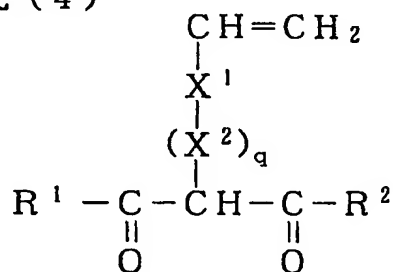
本発明の燐光発光剤を構成する特定の高分子化合物における一般式(1)で表される構造単位の割合は、全構造単位の0.1モル%以上であることが好ましく、より好ましくは1モル%以上である。この割合が過小である場合には、発光輝度および発光効率が共に小さいものとなることがある。

本発明の燐光発光剤を構成する特定の高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略記する。)により測定したポリスチレン換算重量平均分子量が500~1,000,000であることが好ましく、より好ましくは5000~500,000である。この重量平均分子量が500未満である場合および1,000,000を超える場合には、後述する発光性組成物の塗布性が低下するため、好ましくない。

本発明の燐光発光剤を構成する特定の高分子化合物は、上記一般式（２）で表される構造単位を有する重合体（以下、「特定の前駆体高分子化合物」という。）と、有機金属錯体とを反応させることによって得られる。

特定の前駆体高分子化合物は、下記一般式（４）で表される化合物を含む単量体成分、具体的には下記一般式（４）で表される化合物のみよりなる単量体成分、下記一般式（４）で表される化合物および前述のカルバゾール誘導体よりなる単量体成分、或いは下記一般式（４）で表される化合物、前述のカルバゾール誘導体および前述のオキサジアゾール誘導体よりなる単量体成分を、重合処理することによって得られる。

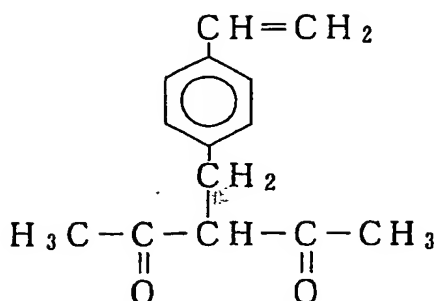
一般式（４）



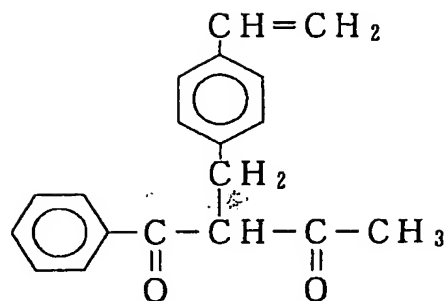
〔一般式（４）において、 R^1 および R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる１価の有機基を示し、 R^1 および R^2 は同一のものであっても異なるものであってもよい。 X^1 は、フェニレン基またはカルボニルオキシ基を示し、 X^2 は、アルキレン基を示し、 q は 0 または 1 である。〕

一般式（４）で表される化合物の好ましい具体例としては、下記式（４－１）で表される 3－（p－ビニルフェニルメチレン）－ペンタン－2，4－ジオン、3－（ビニルカルボニルオキシ）－ペンタン－2，4－ジオン、下記式（４－2）～式（４－4）で表される化合物などを挙げることができる。

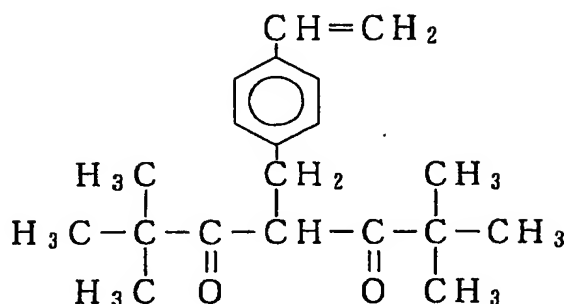
式(4-1)



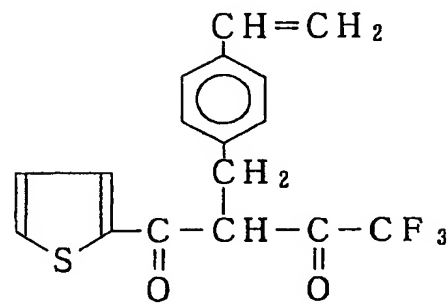
式(4-2)



式(4-3)



式(4-4)



上記単量体成分を重合処理する方法としては、公知の重合法、例えばラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法、またはこれらのリンピング重合法を利用することができる。

ラジカル重合法により重合処理する場合において、ラジカル重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスー1-アセトキシ-1-フェニルエタンなどの触媒、過酸化物と、4-メチルスルホニルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチルー1-ピペリジン-N-オキシド、3, 3, 5, 5-テトラメチルー1-ピロリン-N-オキシド、4-オキソ-2, 2', 6, 6'-テトラメチルー1-ピペリジン-N-オキシドなどのN-オキシラジカルとの組合せよりなる触媒、スルフィド系の触媒を用いることができ、その使用割合は、全モノマー1モルに対して0.0001~0.5モルである。

また、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキ

サン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。

また、反応温度は、例えば60～200℃である。

カチオン重合法により重合処理する場合において、カチオン重合触媒としては、 HI-ZnF_2 、 I_2 、 $\text{I}_2\text{-HI}$ などを用いることができ、その他には、メタルハライド・エーテル錯体などのルイス酸と塩基とを組合わせてなる触媒を用いることもできる。その使用割合は、全モノマー1モルに対して0.0001～0.5モルである。

また、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。

また、反応温度は、例えば-150～50℃である。

アニオン重合法により重合処理する場合において、アニオン重合触媒としては、ナフタレンカリウム、アルキルリチウム等のアルカリ金属化合物、バリウムとアルミニウムとのアート型錯体などのアルカリ土類金属化合物を用いることができ、その使用割合は、全モノマー1モルに対して0.0001～0.5モルである。

また、重合溶媒としては、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物などを用いることができる。

また、反応温度は、例えば0～100℃である。

特定の前駆体高分子化合物は、上記一般式(2)で表される構造単位とその他の構造単位とを有するものである場合には、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよく、ブロック共重合体である場合には、予め上記一般式(2)で表される構造単位よりなる重合体およびその他の構造単位よりなる重合体を調製し、これらの重合体を結合させることによって製造することもできる。

。 特定の高分子化合物を得るための有機金属錯体としては、下記一般式（５）で表される化合物を用いることが好ましい。

一般式（５） $M_x L_y Q_z$

〔一般式（５）において、Mは、２～４価の金属原子、Lは有機配位子、Qは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはカルボキシル化合物によって形成された配位子を示す。xは１～４の整数である。yは０～８の整数、zは０～８の整数である。但し、 $y + z = 2 \sim 16$ である。〕

一般式（５）において、２～４価の金属原子を示すMおよび有機配位子を示すLは、上記一般式（１）におけるMおよびLに対応するものである。また、カルボニル化合物の具体例としては、アセチルアセトンなどを挙げることができる。

一般式（５）におけるMとして好ましいものは、Ir、Os、Ptであり、Lとして好ましいものは、上記一般式（３）で表されるフェニルピリジン化合物であり、Qとして好ましいものは、塩素原子などのハロゲン原子である。

一般式（５）で表される化合物の具体例としては、クロロビス（２－フェニルピリジン）イリジウムまたはその二量体、クロロビス（２－{p－（２，６－キシリル）フェニル}ピリジン）イリジウムまたはその二量体、クロロビス（２－（２，４－ジフルオロ）フェニル－４－メチルピリジン）イリジウムまたはその二量体、クロロビス（２－フェニルキノリン）イリジウムまたはその二量体、クロロビス（２－フェニルピリジン）オスミウムまたはその二量体、クロロビス（２－{p－（２，６－キシリル）フェニル}ピリジン）オスミウムまたはその二量体、クロロビス（２－（２，４－ジフルオロ）フェニル－４－メチルピリジン）オスミウムまたはその二量体、クロロビス（２－フェニルキノリン）オスミウムまたはその二量体、クロロビス（２－フェニルピリジン）プラチナムまたはその二量体、クロロビス（２－{p－（２，６－キシリル）フェニル}ピリジン）プラチナムまたはその二量体、クロロビス（２－（２，４－ジフルオロ）フェニル－４－メチルピリジン）プラチナムまたはその二量体、クロロビス（２－フェニルキノリン）プラチナムまたはその二量体などを挙げることができる。

一般式(5)で表される有機金属錯体のうち、例えばMがIr、Lが上記一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物よりなる有機配位子、Qが塩素原子で、xが2、yが4、zが2である有機金属錯体は、三塩化イリジウムと、上記一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物とを、適宜の反応溶媒中において反応させることによって得られる。

反応溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール誘導体およびプロピレングリコール誘導体などの極性溶媒、またはこれらの極性溶媒と水との混合物を用いることができ、エチレングリコールの具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブトキシエーテルなどが挙げられる。

反応溶媒の使用割合は、通常、三塩化イリジウムおよび一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物の合計100重量部に対して100～10000重量部である。

また、三塩化イリジウムと一般式(3)で表されるフェニルピリジン化合物との使用割合は、モル比で1:2～1:10であることが好ましい。

また、反応温度は例えば30～200℃、反応時間は2～48時間である。

特定の前駆体高分子化合物と有機金属錯体との反応は、不活性ガス雰囲気下において、適宜の有機溶媒中で行うことが好ましい。

不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガスなどを用いることができる。

また、有機溶媒としては、大気圧下における沸点が50～300℃の有機化合物を用いることが好ましく、その具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、トルエン、エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

また、反応条件としては、反応温度が例えば0～300℃、反応時間が例えば1～48時間である。

特定の前駆体高分子化合物と有機金属錯体との使用割合は、特定の前駆体高分子化合物100重量部に対して有機金属錯体が0.1～100重量部であることが好ましい。有機金属錯体の割合が過小である場合には、特定の前駆体高分子化

合物と有機金属錯体との反応の効率が低くなることがある。一方、有機金属錯体の割合が過大である場合には、反応系における各成分の均一性が低下することがある。

また、有機溶媒の使用割合は、固形分濃度1～50重量%となる割合であることが好ましい。この割合が1重量%未満である場合には、特定の前駆体高分子化合物と有機金属錯体との反応の効率が低くなることがある。一方、この割合が50重量%を超える場合には、固形分が析出しやすいため好ましくない。

このようにして得られる燐光発光剤は、燐光のピーク波長が例えば440～700nmの範囲にあるため、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光層の材料として好適なものである。

そして、上記の燐光発光剤によれば、それ自体が高分子化合物により形成されているため、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも、後述する実施例から明らかなように、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

〈発光性組成物〉

本発明の発光性組成物は、上記の燐光発光剤が有機溶剤に溶解されてなるものである。

有機溶剤としては、用いられる燐光発光剤を溶解し得るものであれば種々のものを用いることができ、その具体例としては、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルコール類、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、エトキシプロピレングリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート、γ-ブチロラクトンなどのエステル類、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、エチレングリコールジメチルエーテ

ル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類を挙げることができる。

これらの中では、芳香族炭化水素類、アミド類、エーテル類、ケトン類を用いることが好ましく、特に好ましいものを挙げると、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルアセテート、シクロヘキサノン、シクロヘキシルベンゼン、メシチレンなどである。

有機溶剤の使用割合は、燐光発光剤などの種類によって適宜選択されるが、通常、固形分濃度が0.05～10重量%となる割合である。

本発明の発光性組成物には、上記の燐光発光剤の他に、例えば正孔輸送能を有する高分子化合物が含有されていてもよい。かかる正孔輸送能を有する高分子化合物としては、前述のカルバゾール誘導体と前述のオキサジアゾール誘導体との共重合体を用いることができる。

本発明の発光性組成物においては、発光層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、有機エレクトロルミネッセンス素子における発光層を形成することができる。

発光性組成物を塗布する方法としては、スピコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

〈有機エレクトロルミネッセンス素子〉

図1は、本発明の発光性組成物によって形成された発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）の一例における構成を示す説明用断面図である。

この有機EL素子においては、透明基板1上に陽極層2が設けられ、この陽極層2上には、正孔輸送層3が設けられ、この正孔輸送層3上には、発光層5が設けられ、この発光層5上には、電子注入層6が設けられ、この電子注入層6上には、陰極層7が設けられている。そして、陽極層2および陰極層7は、直流電源8に電氣的に接続されている。

上記の有機EL素子において、透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂

基板または石英ガラス基板等を用いることができる。

陽極層 2 は、ホール注入電極層とも称され、この陽極層 2 を構成する材料としては、好ましくは、仕事関数大きい例えば 4 e V 以上のものが用いられる。ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取り出すのに要する最小限の仕事の大きさをいう。陽極層 2 としては、例えば、ITO (Indium Tin Oxide) 膜、酸化スズ (SnO_2) 膜、酸化銅 (CuO) 膜、酸化亜鉛 (ZnO) 膜等を用いることができる。

陽極層 2 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えば ITO 膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

正孔輸送層 3 は、正孔注入層とも称され、正孔を効率よく発光層 5 に供給するために設けられたものであって、陽極層 2 から正孔 (ホール) を受け取って、発光層 5 に輸送する機能を有するものである。

この正孔輸送層 3 を構成する材料としては、芳香族系ポリマーを用いることが好ましく、特に PEDOT [商品名「バイترون」(バイエル社製) で市販されているポリジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との錯体 (Poly(3,4)-ethylenedioxythiophene-polystyrenesulfonate)] が好ましい。その他の材料としては、1, 1-ビス (4-ジ-*p*-アミノフェニル) シクロヘキサン、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体等を用いることもできる。

このような正孔輸送層 3 は、真空蒸着法などの乾式法、正孔輸送材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。

また、正孔輸送層 3 の厚みは、例えば 10 ~ 200 nm である。

発光層 5 は、電子とホールとを結合させ、その結合エネルギーを光として放射する機能を有するものである。この発光層 5 は、本発明の燐光発光剤を含有してなるものである。

具体的には、本発明の発光組成物を、スピコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させることにより、発光層 5 を形成する

ことができる。

この発光層5の厚みは、例えば1～200nmである。

電子注入層6は、陰極層7から電子を受け取って発光層5まで輸送する機能を有するものである。この電子注入層6を構成する材料としては、バソフェナントロリン系材料(BPCs)を用いることが好ましく、その他の材料としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化ストロンチウム、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体等も用いることができる。

このような電子注入層6は、真空蒸着法などの乾式法、電子注入材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。

また、電子注入層6の厚みは、例えば0.1～100nmである。

陰極層7は、電子注入電極層とも称され、この陰極層7を構成する材料としては、仕事関数が小さい例えば4eV以下のものが用いられる。陰極層7の具体例としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜等を用いることができる。

このような陰極層7は、真空蒸着法、スパッタ法などにより形成することができる。

上記の構成の有機EL素子において、直流電源8により、陽極層2と陰極層7との間に直流電圧が印加されると、発光層5が発光し、この光は陽極層2および透明基板1を介して放射される。

このような構成の有機EL素子によれば、発光層5が本発明の燐光発光剤を含有してなるものであるため、高い発光輝度が得られ、しかも、本発明の発光組成物によって、当該発光層5を湿式法により容易に形成することができる。

また、発光層5を構成する本発明の燐光発光剤は、発光機能を有する構造が分子オーダーで発光剤中に分布しており、会合などによる自己消失もないため、高い発光効率が得られると共に、優れた耐久性が得られる。

本発明の発光性組成物を使用した有機EL素子は、上記の構成に限定されず、

種々の変更を加えることが可能である。

例えば 図2に示すように、正孔輸送層3と発光層5との間には、銅フタロシアニン層4を設けることができる。

この銅フタロシアニン層4は、正孔輸送層3と発光層5との間に設けることによって、正孔輸送層3と発光層5との間のエネルギー障壁を縮小するものであって、これにより、発光層5への正孔注入がさらにスムーズに行なわれるようになり、また、正孔輸送層3と発光層5とのエネルギーマッチングが容易となる。そして、このような銅フタロシアニン層4を設けることにより、使用寿命が長く、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機EL素子が得られる。

この銅フタロシアニン層4は、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法、銅フタロシアニンを含む溶液を、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法により形成することができる。

また、銅フタロシアニン層4の厚みは、例えば0.5～50nmである。

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 特定の前駆体高分子化合物の調製：

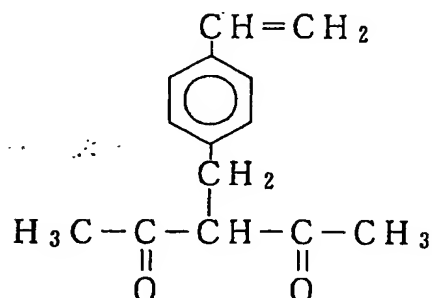
〈調製例1-1〉

窒素置換したフラスコ内に、N-ビニルカルバゾール1.93g(10.0ミリモル)、下記式(i)で表される3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオン0.27g(1.0ミリモル)、およびアゾビスイソブチロニトリル0.082g、無水ジメチルフォルムアミド10ミリリットルを入れ、この系を65℃で30時間加熱攪拌した。得られた反応液を冷却し、次いで、大量のメタノール中に注ぐことにより、得られた生成物を沈殿させた。その後、生成物を洗浄して乾燥することにより、白色粉末を得た。

この生成物は、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位91モル%および3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオンに由来する構造単位9モル%よりなる共重合体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、37,000

00であった。これを「前駆体高分子化合物(1)」とする。

式(i)



〈調製例1-2〉

調製例1-1において、単量体として2-(p-ビニルフェニル)-5-β-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール0.596g(2ミリモル)を追加して添加したこと以外は同様にして、白色からやや淡黄色の粉末を得た。

得られた生成物は、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位77モル%、3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオンに由来する構造単位7モル%および2-(p-ビニルフェニル)-5-β-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位16モル%よりなる共重合体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、32,000であった。これを「前駆体高分子化合物(2)」とする。

〈調製例1-3〉

調製例1-1において、単量体として2-(p-ビニルフェニル)-5-ビフェニル-1,3,4-オキサジアゾール0.466g(1.44ミリモル)を追加して添加したこと以外は同様にして、白色から淡黄色の粉末を得た。

得られた生成物は、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位80モル%、3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオンに由来する構造単位8モル%および2-(p-ビニルフェニル)-5-ビフェニル-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位12モル%よりなる共重合体であり、

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、28,000であった。これを「前駆体高分子化合物(3)」とする。

〈調製例1-4〉

調製例1-1において、単量体として2-フェニル-5-(p-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール0,760g(2ミリモル)を追加して添加したこと以外は同様にして、白色の粉末を得た。

得られた生成物は、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位78モル%、3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオンに由来する構造単位7モル%および2-フェニル-5-(p-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位15モル%よりなる共重合体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、41,000であった。これを「前駆体高分子化合物(4)」とする。

〈調製例1-5〉

調製例1-4において、N-ビニルカルバゾールの代わりにN-(p-ビニルフェニル)カルバゾール2.8g(10.4ミリモル)を用いたこと以外は同様にして、薄いベージュ色の粉末を得た。

得られた生成物は、N-(p-ビニルフェニル)カルバゾールに由来する構造単位78モル%、3-(p-ビニルフェニルメチレン)-ペンタン-2,4-ジオンに由来する構造単位7モル%および2-フェニル-5-(p-ビニルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位15モル%よりなる共重合体であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、13,000であった。これを「前駆体高分子化合物(5)」とする。

(2) 有機金属錯体の調製:

〈調製例2-1〉

塩化イリジウム(III)水和物2g、フェニルピリジン5.0g、エトキシエ

タノール120 gおよび純水40 gを混合し、窒素気流下、115℃で10時間加熱攪拌した。得られた反応液を冷却し、析出物を濾別した後、真空乾燥することにより、黄色結晶3.8 gを得た。この生成物は、クロロビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)の二量体であった。これを「有機金属錯体(1)」とする。

〈調製例2-2〉

塩化イリジウム(III)水和物2 g、2-{p-(2,6-キシリル)フェニル}ピリジン3.5 g、エトキシエタノール120 gおよび純水40 gを混合し、窒素気流下、115℃で24時間加熱攪拌した。得られた反応液を冷却し、析出物を濾別した後、真空乾燥することにより、黄色結晶3.8 gを得た。この生成物は、クロロビス(2-{p-(2,6-キシリル)フェニル}ピリジン)イリジウム(III)の二量体であった。これを「有機金属錯体(2)」とする。

〈調製例2-3〉

塩化イリジウム(III)水和物2 g、2-(2,4-ジフルオロ)フェニル-4-メチルピリジン3.0 g、エトキシエタノール120 gおよび純水40 gを混合し、窒素気流下、115℃で24時間加熱攪拌した。得られた反応液を冷却し、析出物を濾別した後、真空乾燥することにより、黄色結晶4.8 gを得た。この生成物は、クロロビス(2-(2,4-ジフルオロ)フェニル-4-メチルピリジン)イリジウム(III)の二量体であった。これを「有機金属錯体(3)」とする。

〈調製例2-4〉

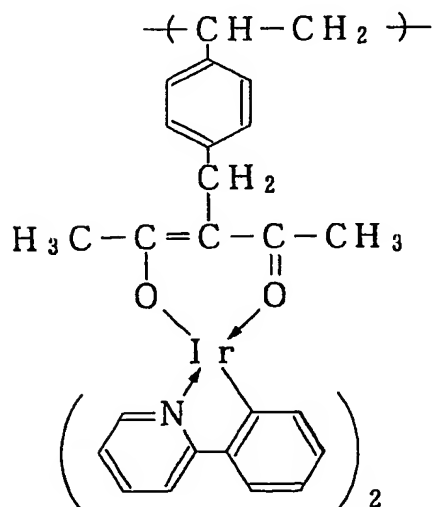
塩化イリジウム(III)水和物2 g、2-フェニルキノリン3.0 g、エトキシエタノール120 gおよび純水40 gを混合し、窒素気流下、115℃で18時間加熱攪拌した。得られた反応液を冷却し、析出物を濾別した後、真空乾燥することにより、あずき色結晶3.8 gを得た。この生成物は、クロロビス(2-フェニルキノリン)イリジウム(III)の二量体であった。これを「有機金属錯体(4)」とする。

〈実施例1〉

前駆体高分子化合物(1) 2.0 g、有機金属錯体(1) 0.15 g、炭酸ナトリウム0.1 gおよび含水テトラヒドロフラン50ミリリットルからなる溶液を、窒素気流下、室温で1時間攪拌した後、80℃で16時間攪拌した。次いで、反応溶液を冷却し、メタノールを用いて再沈精製することにより、下記式(a-1)で表される構造単位および下記式(a-2)で表される構造単位(N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位)よりなる特定の高分子化合物を得た。得られた特定の高分子化合物をクロロホルムに溶解したところ、この溶液は緑色の燐光スペクトルを示した。この特定の高分子化合物を「燐光発光剤(1)」とする。

この燐光発光剤(1) 5重量部をシクロヘキサノン95重量部に添加して溶解させることにより、発光性組成物を調製した。これを「発光性組成物(1)」とする。

式(a-1)



式(a-2)



表面にITO膜が形成された5cm角のガラス基板を用意し、このガラス基板に形成されたITO膜の表面上に、PEDOT(商品名:パイトロソ P8000、バイエル株式会社)の2.75重量%水分散液を塗布し、当該ガラス基板を150℃で30分間の条件で加熱処理することにより、厚みが65nmの正孔輸

送層を形成した。

次いで、正孔輸送層の表面に、上記の発光性組成物（１）をスピンコーターによって塗布し、150℃、10分間の条件で加熱処理することにより、厚みが55nmの発光層を形成した。

次いで、発光層の表面に、バソフェナントロリンおよびCsをモル比が1：3となるよう真空蒸着することにより、厚みが25nmの電子注入層を形成した。

そして、この電子注入層の表面に、厚みが100nmのアルミニウム膜を積層し、その後、ガラス材料によって封止することにより、有機EL素子を製造した。

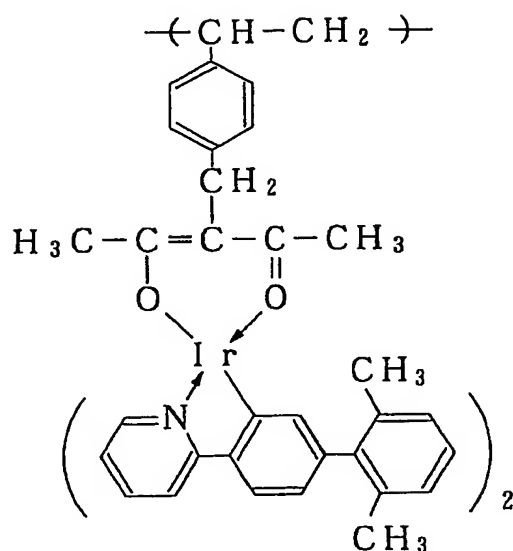
得られた有機EL素子に対し、ITO膜を陽極層とし、アルミニウム膜を陰極層として10Vの直流電圧を印加することにより、当該有機EL素子を発光させ、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は緑色で、発光輝度は25000cd/m²であった。

〈実施例2〉

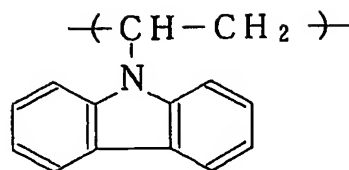
前駆体高分子化合物（２）2.0g、有機金属錯体（２）0.2g、炭酸ナトリウム0.1gおよび含水テトラヒドロフラン50ミリリットルからなる溶液を、窒素気流下、室温で1時間攪拌した後、50℃で18時間攪拌した。次いで、反応溶液を冷却し、メタノールを用いて再沈精製することにより、下記式（b-1）で表される構造単位、下記式（b-2）で表される構造単位（N-ビニルカルbazoolに由来する構造単位）および下記式（b-3）で表される構造単位（2-（p-ビニルフェニル）-5-β-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位）よりなる特定の高分子化合物を得た。得られた特定の高分子化合物をクロロホルムに溶解したところ、この溶液は緑色の燐光スペクトルを示した。この特定の高分子化合物を「燐光発光剤（２）」とする。

この燐光発光剤（２）5重量部をシクロヘキサノン95重量部に添加して溶解させることにより、発光性組成物を調製した。これを「発光性組成物（２）」とする。

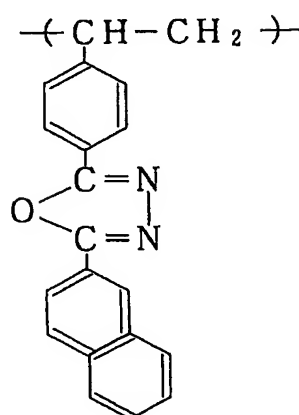
式 (b-1)



式 (b-2)



式 (b-3)



発光性組成物 (1) の代わりに発光性組成物 (2) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造し、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は緑色、発光輝度は 35000 cd/m^2 であった。

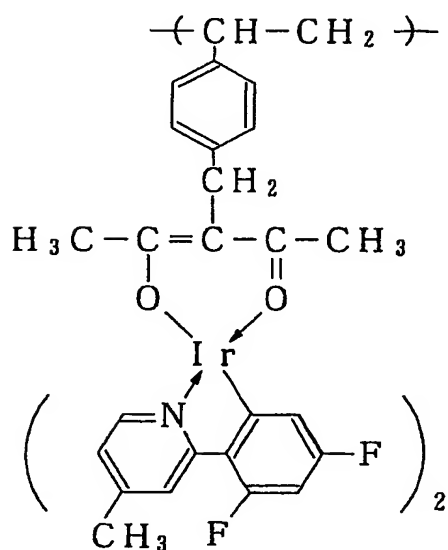
〈実施例 3〉

前駆体高分子化合物 (3) 2.0 g、有機金属錯体 (3) 0.18 g、炭酸ナトリウム 0.1 g および含水テトラヒドロフラン 50 ミリリットルからなる溶液を、窒素気流下、 50°C で 48 時間反応させた。次いで、反応溶液を冷却し、メタノールを用いて再沈精製することにより、下記式 (c-1) で表される構造単位、下記式 (c-2) で表される構造単位 (N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位) および下記式 (c-3) で表される構造単位 (2-(p-ビニルフェニル)-5-ビフェニル-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位) よりなる特定の高分子化合物を得た。得られた特定の高分子化合物をクロロホルムに溶解したところ、この溶液は青緑色の燐光スペクトルを示した。この特定の

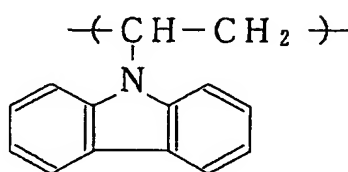
高分子化合物を「燐光発光剤（３）」とする。

この燐光発光剤（３）５重量部をシクロヘキサノン９５重量部に添加して溶解させることにより、発光性組成物を調製した。これを「発光性組成物（３）」とする。

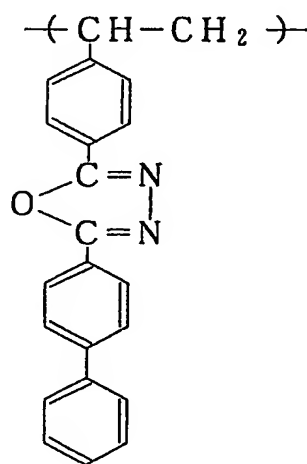
式（c-1）



式（c-2）



式（c-3）



発光性組成物（１）の代わりに発光性組成物（３）を用いたこと以外は、実施例１と同様にして有機ＥＬ素子を製造し、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は青色、発光輝度は 2000 cd/m^2 であった。

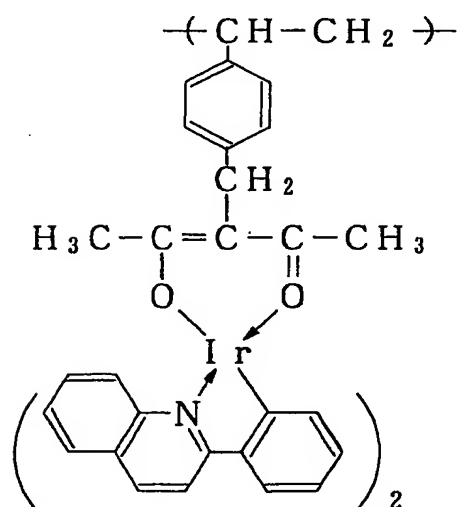
〈実施例４〉

前駆体高分子化合物（４）２．０ｇ、有機金属錯体（４）０．１８ｇ、炭酸ナトリウム０．１ｇおよび含水テトラヒドロフラン５０ミリリットルからなる溶液を、窒素気流下、 80°C で６時間攪拌した。次いで、反応溶液を冷却し、メタノールを用いて再沈精製することにより、下記式（d-1）で表される構造単位、

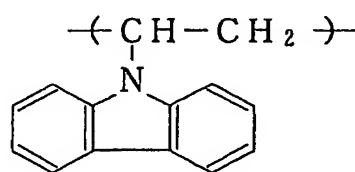
下記式（d-2）で表される構造単位（N-ビニルカルbazoolに由来する構造単位）および下記式（d-3）で表される構造単位（2-フェニル-5-（p-ビニルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾールに由来する構造単位）よりなる特定の高分子化合物を得た。得られた特定の高分子化合物をクロロホルムに溶解したところ、この溶液は赤色の燐光スペクトルを示した。この特定の高分子化合物を「燐光発光剤（4）」とする。

この燐光発光剤（4）5重量部をシクロヘキサノン95重量部に添加して溶解させることにより、発光性組成物を調製した。これを「発光性組成物（4）」とする。

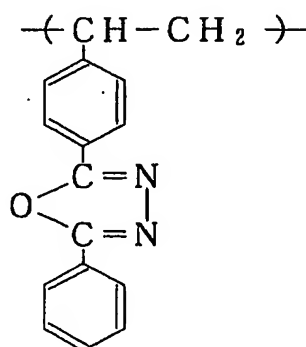
式（d-1）



式（d-2）



式（d-3）



発光性組成物（1）の代わりに発光性組成物（4）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造し、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は赤色、発光輝度は 13000 cd/m^2 であった。

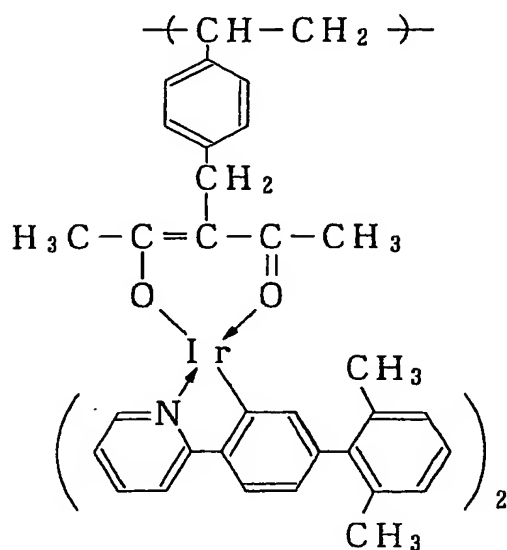
〈実施例5〉

実施例2において、前駆体高分子物質（2）の代わりに前駆体高分子物質（5

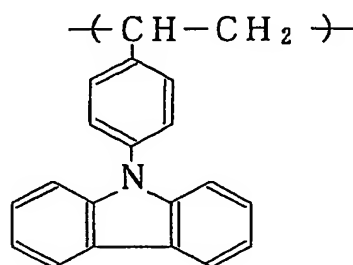
を用いたこと以外は同様にして、下記式（e-1）で表される構造単位、下記式（e-2）で表される構造単位（N-（p-ビニルフェニル）カルバゾールに由来する構造単位）および下記式（e-3）で表される構造単位（2-フェニル-5-（p-ビニルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾールに由来する構造単位）よりなる特定の高分子化合物を得た。得られた特定の高分子化合物をクロロホルムに溶解したところ、この溶液は緑色の燐光スペクトルを示した。この特定の高分子化合物を「燐光発光剤（5）」とする。

この燐光発光剤（5）5重量部をシクロヘキサノン95重量部に添加して溶解させることにより、発光性組成物を調製した。これを「発光性組成物（5）」とする。

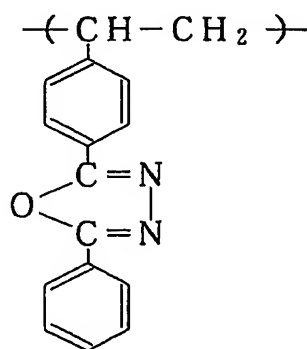
式（e-1）



式（e-2）



式（e-3）



発光性組成物（1）の代わりに発光性組成物（5）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造し、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は緑色、発光輝度は12000 cd/m²であった。

〈比較例1〉

前駆体高分子化合物(1) 2 gおよび有機金属錯体(1) 0.15 gをシクロヘキサノン40 gに溶解させることにより、比較用発光性組成物を調製した。

発光性組成物(1)の代わりに比較用発光性組成物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を製造し、その発光色および発光輝度を調べた。その結果、発光色は青色、発光輝度は 50 cd/m^2 であった。

発 明 の 効 果

本発明の燐光発光剤によれば、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって薄膜を容易に形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

本発明の燐光発光剤の製造方法によれば、上記の燐光発光剤を有利に製造することができる。

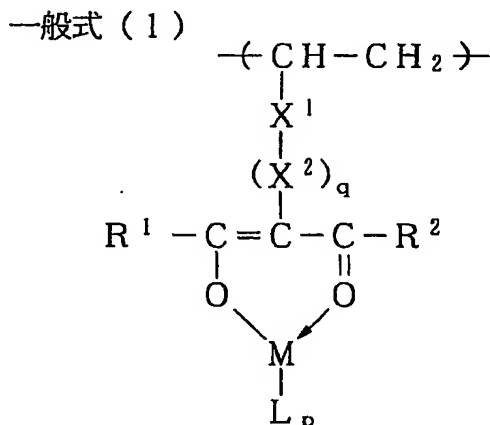
本発明の発光性組成物によれば、薄膜を容易に形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって容易に形成することができる発光層を有し、しかも、発光輝度が高いものである。

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によれば、印刷法、インクジェット法などの湿式法によって容易に発光層を形成することができ、しかも、発光輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子化合物よりなることを特徴とする燐光発光剤。



[一般式(1)において、Mは、2～4価の金属原子、R¹ およびR² は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる1価の有機基を示し、R¹ およびR² は同一のものであっても異なるものであってもよい。X¹ は、フェニレン基またはカルボニルオキシ基を示し、X² は、アルキレン基を示す。Lは有機配位子を示す。pは1～3の整数であり、qは0または1である。]

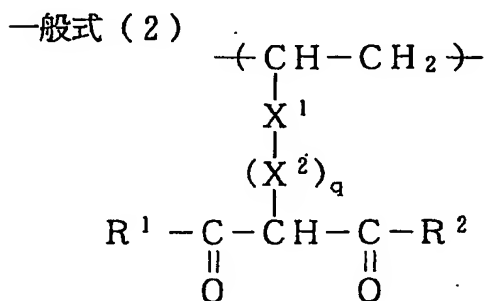
2. 高分子化合物の分子中に正孔輸送性モノマーに由来する構造単位を含有することを特徴とする請求項1に記載の燐光発光剤。

3. 高分子化合物の分子中に電子輸送性モノマーに由来する構造単位を含有することを特徴とする請求項2に記載の燐光発光剤。

4. 正孔輸送性モノマーがビニル基を有するカルバゾール化合物であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の燐光発光剤。

5. 正孔輸送性モノマーがビニル基を有するカルバゾール化合物であり、電子輸送性モノマーがビニル基を有するオキサジアゾール化合物であることを特徴とする請求項3に記載の燐光発光剤。

6. 下記一般式(2)で表される構造単位を分子中に含有する重合体と、有機金属錯体とを反応させることにより、請求項1に記載の一般式(1)で表される構造単位を分子中に含有する高分子化合物を合成する工程を有することを特徴とする燐光発光剤の製造方法。



[一般式(2)において、 R^1 および R^2 は、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基および複素環基から選ばれる1価の有機基を示し、 R^1 および R^2 は同一のものであっても異なるものであってもよい。 X^1 は、フェニレン基またはカルボニルオキシ基を示し、 X^2 は、アルキレン基を示し、 q は0または1である。]

7. 請求項1に記載の燐光発光剤が有機溶剤に溶解されてなることを特徴とする発光性組成物。

8. 請求項1に記載の燐光発光剤を含有してなる発光層を具備てなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 請求項7に記載の発光性組成物を、発光層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、発光層を形成する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

図 面

図 1

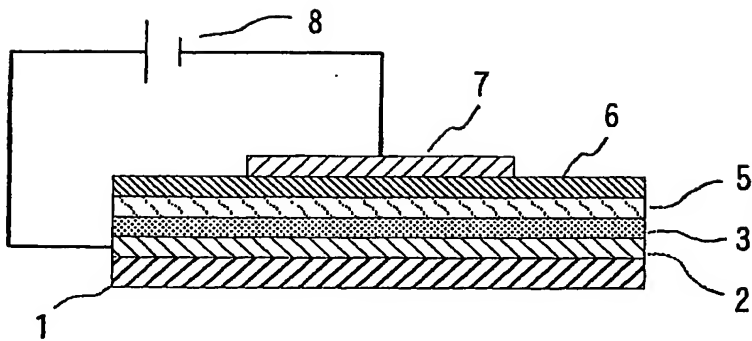
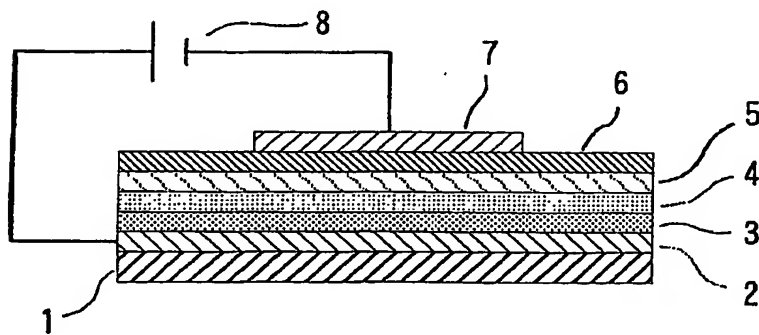


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/08109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/06, C08F30/04, H05B33/14, H05B33/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/06, C08F30/04, H05B33/14, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, X | WO 2003/001616 A2 (Shouwa Denko Kabushiki Kaisha), 03 January, 2003 (03.01.03), & JP 2003-113246 A | 1-9 |
| A | JP 2001-160490 A (Taiho Industries Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 2000-243566 A (Sharp Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims (Family: none) | 1-9 |
| A | JP 10-204426 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims (Family: none) | 1-9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
24 September, 2003 (24.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, C08F30/04, H05B33/14, H05B33/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K11/06, C08F30/04, H05B33/14, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| PX | WO 2003/001616 A2 (Shouwa Denko K.K.) 2003.01.03 & JP 2003-113 246 A | 1-9 |
| A | JP 2001-160490 A (タイホー工業株式会社) 2001.06.12、特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 2000-243566 A (シャープ株式会社) 2000.09.08、特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |
| A | JP 10-204426 A (松下電器産業株式会社) 1998.08.04、特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-9 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.09.03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483